

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 254 556**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 74 40966**

(54) Composés cristallins liquides et mélanges.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). C 07 C 107/06; C 09 K 3/34; G 02 F 1/13.

(22) Date de dépôt ..... 12 décembre 1974, à 15 h 40 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée aux Pays-Bas le 13 décembre 1973,  
n. 73/17.074 au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 28 du 11-7-1975.

(71) Déposant : Société dite : N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN, résidant aux Pays-Bas.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Georges Souquet. Société civile S.P.I.D., 209, rue de l'Université, 75007 Paris.

D

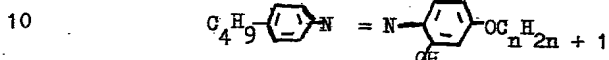
Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

L'invention concerne de nouveaux composés cristallins liquides.

Un grand nombre de composés cristallins liquides présentent un point de fusion trop élevé ou une trop petite gamme de température dans laquelle ils sont cristallins liquides pour leurs applications pratiques.

5 L'invention vise à fournir des composés cristallins liquides nématiques, qui sont cristallins liquides dans une grande gamme de température et qui fondent au-dessous de la température ambiante normale.

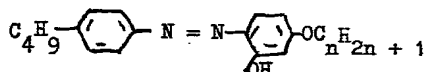
On a trouvé que les composés répondant à la formule



formule dans laquelle n a la valeur 6 ou 7 et leurs mélanges, répondent largement au but visé.

Les composés résistent à la chaleur, à la lumière et à l'hydrolyse. Ils ne sont pas sujets au phénomène de diffusion dynamique. Les composés 15 peuvent être utilisés comme solvants pour la spectroscopie à résonance du spin électronique et à résonance magnétique nucléaire. De plus, mélangés avec d'autres composés cristallins liquides, par exemple des composés cristallins liquides nématiques présentant la diffusion dynamique, ils peuvent être utilisés dans les tubes reproducteurs. Comme exemple de composés 20 cristallins liquides nématiques avec lesquels peuvent être mélangés les composés conformes à l'invention on peut mentionner les composés décrits dans le brevet français n° 1 537 000, la demande de brevet néerlandais mise à la disposition publique n° 2 068 875 et les demandes de brevets allemand mises à la disposition publique N° 1 928 242, 2 017 727 et 2 038 780.

25 L'invention concerne par conséquent de nouveaux composés répondant à la formule 1



formule dans laquelle n = 6 ou 7, et des mélanges contenant au moins l'un de ces composés.

30 Il y a lieu de noter que dans "Molecular Crystals and liquid Crystals" 11, pages 187 à 189 (1970) le o-hydroxy-p-méthoxybenzyl-p-n.butylanilide est décrit comme composé cristallin liquide nématique. Toutefois, ce composé ne fond qu'à une température de 44°C. La substance est cristalline liquide jusqu'à 64,5°C et au-dessous du point de fusion jusqu'à 8°C, il est vrai, 35 mais appliquée suivant une mince couche, la substance cristallise déjà à 26°C.

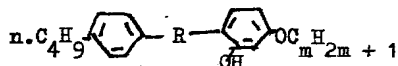
On a constaté que le composé azo-correspondant à ce composé, p-n. butyl-o'-hydroxy-p'-méthoxyazobenzène fond déjà aux températures plus élevées,

2254556

68°C et n'est cristallin liquide qu'à l'état de surfusion jusqu'à 60°C.

Il est par conséquent d'autant plus curieux que les composés répondant à la formule 1 et leurs mélanges soient liquides à la température ambiante normale et cristallins liquides dans une très grande gamme de température.

Les propriétés surprenantes des composés conformes à l'invention sont mentionnées dans le tableau suivant



R	$C_4H_9$	sm.pt. °C	T <sub>c</sub> °C	
N = C	CH <sub>3</sub>	44	64,5	I
N = N	CH <sub>3</sub>	68	60	
N = N	n. C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	8*	82	
N = N	n. C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	22-23	79	
35,05 % en moles I + 64,95 % en moles II		9-15	75	II
49,64 % en moles I + 50,034 % en moles II		8,5-13	75	
70,15 % en moles I + 29,85 % en moles II		0-2	75	

\* Une seconde modification cristalline fond à 17°C.

Les composés répondant à la formule 1 s'obtiennent suivant des méthodes connues en soi.

C'est ainsi que les composés se préparent par réaction de o,p-dihydroxyde-p'-butylazobenzène ou l'un de ses sels alcalins et d'un halogénure d'alkyle répondant à la formule 2



formule dans laquelle n est la valeur 6 ou 7 et X représente un atome d'iode ou de brome.

La réaction s'effectue de préférence dans un solvant aprotique fortement polaire, comme par exemple la diméthyl-formamide, aux températures comprises entre la température ambiante normale et le point d'ébullition du mélange.

Le composé azobenzène, dont on part pour cette réaction, s'obtient par réaction aux températures comprises entre 0 et 5°C de p-butylphényl-diazonium tétrafluorborate dans de l'acétone/eau avec de la résorcinol.

Les composés conformes à l'invention et les mélanges de composés cristallins liquides nématiques contenant au moins l'un des composés conformes

à l'invention peuvent être utilisés avec succès dans les cellules reproductrices d'images. L'invention concerne par conséquent également une cellule reproductrice d'images munie d'au moins deux électrodes et d'un matériau cristallin liquide nématique appliqué entre lesdites électrodes et elle est caractérisée en ce  
5 que le matériau cristallin liquide contient au moins l'un des composés répondant à la formule 1.

L'invention sera expliquée ci-après en détail à l'aide des exemples suivants.

- 1a) On ajoute, tout en agitant, 30 ml de HCl concentré à 0,1 mole  
10 de p-n.butylaniline dans 40 ml d'eau. Ensuite, on refroidit le mélange réactionnel à 0°C. Puis, on ajoute au mélange, tout en agitant, 0,1 mole de nitride de sodium dissout dans de l'eau de façon que la température du mélange réactionnel soit maintenue entre 0 et 5°C. Après addition de la  
15 solution de nitrite de sodium, on agite pendant 15 minutes. Le mélange réactionnel est ensuite additionné de 0,15 mole de fluorure d'ammonium bore dissout dans de l'eau. Le fluorure de diazonium et de bore précipité est filtré après un séjour de 1 heure dans l'armoire frigorifique et lavé à l'eau froide. Le fluorure de diazonium bore est dissout dans un mélange de 100 ml d'eau et d'acétone (1 : 1). Ensuite, on ajoute 0,15 mole de résorcinol  
20 dissout dans 120 ml d'eau. Cette solution est conservée pendant 16 heures dans l'armoire frigorifique et ensuite versée dans 500 ml d'eau. Le précipitat ainsi formé de 4-n-butyl-2', 4'-dihydroxyazobenzène est filtré.
- b) On fait dissoudre 0,10 mole de 4-n.butyl-2',4'-dihydroxyazobenzène dans 200 ml de méthanol, après quoi on ajoute 0,1 mole d'hydroxyde de potassium.  
25 Le mélange est chauffé jusqu'à dissolution complète de l'hydroxyde de potassium. Ensuite, le méthanol est enlevé sous vide. Le résidu est additionné de 50 ml d'éthanol absolu et de 50 ml de benzène. Les solvants sont enlevés sous vide. Ce processus est répété deux fois. Finalement, le résidu est introduit dans l'héther de pétrole et le précipitat est filtré.
- 30 c) On fait dissoudre 0,05 mole du sel sodique de 4-n.butyl-2',4'-dihydroxyazobenzène dans 300 ml de diméthylformamide. On ajoute 0,05 mole de n. hexyliodure, tout en agitant, et l'on chauffe le tout ensuite jusqu'à 110°C. Après avoir conservé le mélange pendant une ½ heure à cette température, on ajoute 0,025 mole de n.hexyliodure et le mélange ainsi obtenu est conservé  
35 pendant ¾ heure à une température de 110°C. Finalement, le mélange réactionnel est versé dans de l'eau et agité avec de l'éther de pétrole. L'extrait d'éther de pétrole est séché à l'aide d'un tamis moléculaire, la grandeur des pores étant de 40 nm. L'éther de pétrole est enlevé sous vide. Le résidu huileux est recristallisé deux fois à partir d'éthanol absolu. Point

de fusion 8°C.

2) D'une façon analogue à celle décrite dans l'exemple 1c, on part du sel potassique de 4-n.butyl-2',4'-dihydroxyazobenzène et de n.heptyliodure 4-n.butyl-2'-hydroxy-4'-n.heptyloxyazobenzène. Point de fusion 22 à 23°C.

5 Une plaque en verre de dimensions 60 x 65 x 2 mm (sur les figures 1 et 2), qui est munie d'une configuration en oxyde d'indium (épaisseur de couche de 0,1 nm) en forme de 8, comprenant 7 segments (2) et une seconde plaque en verre (3) de dimensions 50 x 60 x 1 mm, qui est recouverte d'une couche en oxyde d'étain (4), d'une épaisseur de 0,1 nm sont frottées à 10 l'aide d'un morceau de papier de chine du côté recouvert de l'oxyde dans une seule direction notamment la plaque en verre (1) dans la direction longitudinale et la plaque en verre (3) dans la direction transversale.

Sur la plaque en verre 1 sont posées deux bandes en polythène d'une épaisseur de 20 nm sur lesquelles est appliquée une plaque en verre 3. 15 Les plaques en verre sont assemblées à l'aide d'une colle époxy, de façon à laisser découvertes les ouvertures de remplissage 7. L'espace compris entre les plaques en verre est ensuite rempli de p-n.butyl-o'-hydroxy-p'-n-hexyloxyazobenzène. Les ouvertures 7 sont fermées par de la colle époxy.

Aux points de connexion 8 en oxyde d'indium, tout comme sur la 20 partie de la plaque en verre 3 saillant de la plaque en verre extérieure 1, sont appliqués des fils d'alimentation de courant. La face inférieure de la plaque en verre 1 et la face supérieure de la plaque en verre 3 sont munies d'un filtre de polarisation. La direction de polarisation des deux 25 filtres est parallèle à la direction dans laquelle la plaque 1 est frottée avec du papier de chine. La cellule reproductrice d'images ainsi obtenue donne en transparence un champ d'image obscure.

Les molécules de la substance cristalline liquide nématique se trouvent, du côté de la surface revêtue d'oxyde des plaques en verre, 30 parallèlement à la surface et dans la direction de frottement. Ces directions étant perpendiculaires entre elles, la couche cristalline liquide représente une structure torsadée.

La plaque en verre 3 et les segments sur la plaque 1 sont soumis à une tension alternative de 6 Volts, 50 Hz. On obtient ainsi une image 35 limpide en forme de 8. Les molécules se dirigent, à l'endroit des segments 2, perpendiculairement à la surface des plaques en verre de façon que la cellule devienne transparente à cet endroit.

La figure 1 montre la cellule reproductrice d'images en transparence avant l'application des filtres de polarisation, alors que la figure 2 montre une section transversale suivant la ligne A-B après application desdits filtres.

REVENDICATIONS :

1. Composés répondant à la formule 1



5 dans laquelle n a la valeur 6 ou 7 et les mélanges contenant au moins l'un desdits composés.

2. 4-n.butyl-2'-hydroxy-4'-n.hexyloxyazobenzène.

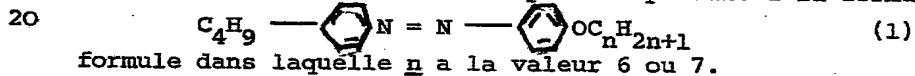
3. 4-n.butyl-2'-hydroxy-4'-n.heptyloxyazobenzène.

4. Procédé permettant de préparer de nouveaux composés azo, caractérisé en ce que o,p-dihydroxy-p'-butylazobenzène ou l'un de ses sels alcalins est porté à réaction avec un halogénure d'alkyle répondant à la formule 2



15 formule dans laquelle n a la valeur 6 ou 7 et X représente un atome d'iode ou de brome.

5. Cellule reproductrice d'images munie d'au moins deux électrodes et un matériau cristallin liquide nématique entre lesdites électrodes, caractérisée en ce que le matériau cristallin liquide contient au moins l'un des composés répondant à la formule 1



20 formule dans laquelle n a la valeur 6 ou 7.

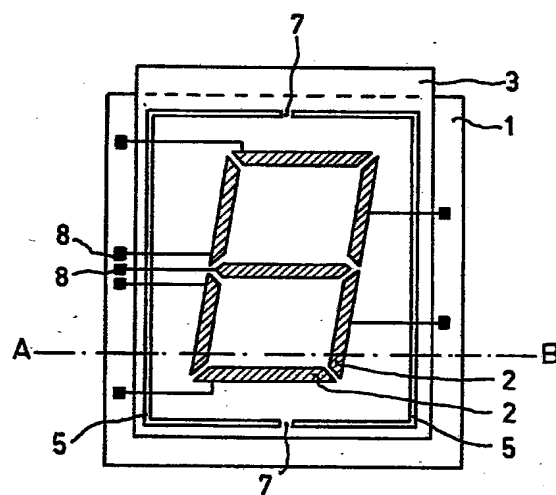


Fig.1

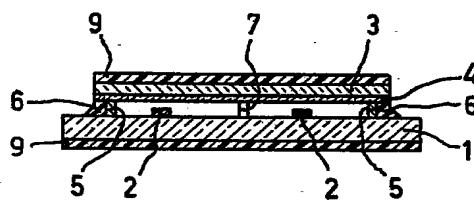


Fig.2